

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 6 月 3 日 (03.06.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/045766 A1(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: B01J 29/80, 29/82, B01D 53/94

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/014650

(22) 国際出願日: 2003 年 11 月 18 日 (18.11.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願 2002-333629  
2002 年 11 月 18 日 (18.11.2002) JP

市 岩曾町 1 3 6 2-1-C 2 0 1 Tochigi (JP). 小林 孝夫 (KOBAYASHI, Takao) [JP/JP]; 〒230-0073 神奈川県横浜市 鶴見区獅子ヶ谷 1-2 2-2 0 Kanagawa (JP). 中根 卓司 (NAKANE, Takuji) [JP/JP]; 〒671-1242 兵庫県姫路市 網干区浜田 9 3 1-1 1-F-2 0 1 Hyogo (JP). 宇野 高弘 (UNO, Takahiro) [JP/JP]; 〒671-1242 兵庫県姫路市 網干区浜田 9 3 1-1 1 A 3 0 4 Hyogo (JP). 堀内 真 (HORIUCHI, Makoto) [JP/JP]; 〒671-2221 兵庫県姫路市 青山北 2-1 7-2 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 八田 幹雄, 外 (HATTA, Mikio et al.); 〒102-0084 東京都千代田区二番町 1 1 番地 9 ダイアパレス二番町 Tokyo (JP).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社アイシーティー (ICT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒541-0043 大阪府大阪市中央区高麗橋四丁目 1 番 1 号 Osaka (JP). インターナショナル キャタリストテクノロジー インコーポレイテッド (INTERNATIONAL CATALYST TECHNOLOGY, INC.) [US/US]; 48326 ミシガン州 オーバーンヒルズ コマーシャルドライブ 2 3 4 7 MI (US).

(81) 指定国 (国内): CA, CN, JP, KR, US, ZA.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 松元 武史 (MATSUMOTO, Takeshi) [JP/JP]; 〒321-0973 栃木県宇都宮

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: EXHAUST GAS PURIFYING CATALYST AND METHOD FOR PURIFYING EXHAUST GAS

(54) 発明の名称: 排ガス浄化用触媒および排ガスの浄化方法

(57) Abstract: An exhaust gas purifying catalyst comprising a catalyst component containing copper, a ZMS-5 and a beta zeolite is disclosed. A method for purifying exhaust gas of diesel engines using such a catalyst is also disclosed. By using the catalyst for purifying an exhaust gas from internal combustion engines such as diesel combustion engines, nitrogen oxides can be reduced even in exhaust gases of low temperatures, and deterioration of the catalyst can be relatively suppressed even when a high-temperature heat load is applied.

(57) 要約:

本発明は、銅と、Z S M-5 と、β 型ゼオライトとを含む触媒成分を有する排ガス浄化用触媒、及びかかる触媒を用いてディーゼルエンジンからの排ガスを浄化する方法である。

本発明の触媒を使用することにより、ディーゼル内燃機関などの内燃機関からの排ガスを浄化する際に、排温の低い温度域からでも窒素酸化物を減少させ、同時に高温の熱負荷でも比較的劣化を抑えることができる。

## 明 細 書

## 排ガス浄化用触媒および排ガスの浄化方法

## 5 技術分野

本発明は、排気ガスを浄化する触媒、特に内燃機関からの排気ガスを浄化する触媒及びその浄化方法に関する。

## 背景技術

10 内燃機関からの排気ガスを浄化する触媒としては、一般に、活性アルミナに Pt, Pd, Rh などの貴金属成分を担持したものが使用されている。この触媒は、炭化水素 (HC)、一酸化炭素 (CO) および窒素酸化物 (NO<sub>x</sub>) を同時に除去できることから、三元触媒と称されている。

15 しかしながら、この触媒は理論空燃比 (A/F) 近傍の条件下で有効に働き、ディーゼルエンジンの排気ガスのような酸素過剰、例えばリーン条件下では、NO<sub>x</sub> の除去が不十分であるという問題点がある。

このようなリーン条件下で、NO<sub>x</sub> を除去する試みとしてアンモニアなどの還元剤を添加する方法が提案されているが、移動発生源である自動車に用いるのは実用的ではなかった。

20 NO<sub>x</sub> の接触分解用触媒としてゼオライトに銅をイオン交換した銅担持ゼオライト触媒 (Cu-ZSM5) が知られている (特開昭 60-125250 号公報) が、本技術では、例えば 600℃ 程度の高温で耐久処理した後の、NO<sub>x</sub> 浄化率が低いという問題点があった。

25 また、耐久性の問題点を解決する触媒として、ベータ型ゼオライトに銅を担持した触媒が提案されている (特開平 5-220403 号公報)。

しかしながら、この触媒では高温側（450℃以上）におけるNO<sub>x</sub>浄化率が低く、浄化温度ウィンドウが狭くなるなどの問題点があった。

#### 発明の開示

- 5      本発明の目的は、ディーゼル内燃機関などの内燃機関からの排気ガスを浄化する、排温の低い温度域からでも窒素酸化物を減少し、同時に高温の熱負荷でも比較的劣化を抑え、従来の触媒と比較して改良された触媒及びその触媒を用いた排ガスの浄化方法を提供することにある。

10      本発明者らは、上記の問題点について鋭意検討した結果、銅と、ZSM5と、ベータ型ゼオライトを含む触媒成分を用いることにより、高温側でのNO<sub>x</sub>浄化率を低下させることなく、低温側（350℃～）のNO<sub>x</sub>浄化能が向上し、NO<sub>x</sub>浄化ウィンドウを広げ、高温耐久性も向上することを見出した。さらに、リンなどその他の触媒成分を加えることにより、上記性能がさらに改善されることを見出した。

- 15      すなわち、本発明は、銅（触媒としては主に酸化物として存在する）と、ZSM-5と、β型ゼオライトとを含む触媒成分を有することを特徴とする排ガス浄化用触媒、に関する。

また、本発明は、上記触媒を用いてディーゼルエンジンからの排ガスを浄化する方法、に関する。

- 20      本発明の触媒によれば、低温の排気ガスからでも窒素酸化物を低減でき、さらに高温の熱負荷に対しても耐久性を示す。

また、本発明の排ガス浄化方法によれば、前記触媒を用いてディーゼルエンジンからの排ガスを処理することができる。

- 25      発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の触媒はZSM-5と $\beta$ 型ゼオライトの二種類のゼオライトで構成されていることを特徴とする。特に、ZSM-5は、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比が20～100/1、かつ、電子顕微鏡で観察した平均結晶子径（結晶の大きさ）が0.5 $\mu\text{m}$ 以下（零は除く）であり、さらに $\beta$ 型ゼオライトは $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比が10～50/1であることが好ましい。これらの範囲のものをを用いることにより、排ガスの温度が低い場合（350℃～）にも窒素酸化物の低減に優れ、かつ、耐久性に優れた触媒を提供できる。また、ZSM-5と $\beta$ 型ゼオライトとは1：0.1～1：5の質量比で混合されることが好ましい。この範囲でゼオライトを混合することにより、前記触媒の活性をより高めることができる。

前記銅は、前記ZSM-5及び $\beta$ 型ゼオライトの双方に担持されていることが好ましい。ここで、銅をゼオライトに担持するとは、銅をイオン交換によってゼオライトに担持すること、および銅を酸化物としてゼオライトに付着させること意味する。銅をゼオライトに直接担持することにより、各成分を分散させて用いるよりも触媒活性を高めることが可能である。

前記銅、ZSM-5及び $\beta$ 型ゼオライトを含む触媒成分は、そのまま成型して触媒とすることも可能であるが、耐火性三次元構造体に被覆して用いることが、エンジンなどの内燃機関からの排気ガスを浄化する際に圧力損失が少ないことから好ましい。ここで、耐火性三次元構造体としては、通常、セラミックハニカム担体と称される公知の担体を挙げることができ、特に、コージェライト、ムライト、 $\alpha$ -アルミナ、ジルコニア、チタニア、リン酸チタン、アルミニウムチタネート、アルミノシリケート、マグネシウムシリケートなどを材料とするハニカム担体が好ましく、なかでもコージェライト質のものが好ましい。そのほか、ステ

ンレス鋼、Fe-Cr-Al合金などの酸化抵抗性の耐熱性金属を用いて一体構造体としたものも挙げることができる。

触媒成分の担持量は、耐火性三次元構造体1リットル当たり、銅が酸化物の状態で3～30g、好ましくは3～10g、ゼオライト（ZSM-5とβ型ゼオライトとの合計）が70～300g、好ましくは70～200gの範囲含まれることが望ましい。銅の担持量が3g未満であると、活性種の量が十分でなくてNO<sub>x</sub>浄化性能などが低下するという問題が生じ、逆に30gを越える場合には、担持するゼオライト表面に余り出る酸化銅が過剰となって酸化反応を促進し、NO<sub>x</sub>浄化性能を低下させるなどの悪影響が生ずることから、好ましくない。

さらに、前記触媒成分に対し、リン、セリウム及びホウ素からなる群から選ばれた少なくとも1種（「その他の触媒成分」と称する）が添加されていることが好ましい。その他の触媒成分を添加することにより、耐久性が優れている。さらに、その他の触媒成分の添加量は、酸化銅1質量部に対し、前記リンが酸化物換算で0.1～0.6質量部、好ましくは0.2～0.4質量部の範囲、前記セリウムが酸化物換算で0.5～3質量部、好ましくは1.0～2.0質量部の範囲、前記ホウ素が酸化物換算で0.1～2.0質量部、好ましくは0.1～1.0質量部の範囲、リンとセリウムとホウ素の二種以上が酸化物換算で0.1～3質量部好ましくは0.1～2.0質量部の範囲含まれることが望ましい。添加量を上記の如く規定することにより、その他の触媒成分の添加効果をより高められるからである。

本発明の触媒は次の方法で調製することができる。

最初に、銅をゼオライトに担持する。担持方法としては、浸漬法、含浸法等の公知の方法を採用することができる。銅としては、可溶性の塩、例えば、酢酸銅、硝酸銅、硫酸銅を挙げることができる。例えば、所定

量の酢酸銅を水に溶解させた後、所定量のZSM-5および $\beta$ 型ゼオライトを投入して十分に混合する。その後、例えば100～150℃で10～20時間の間乾燥する。さらに、例えば空気中において400～800℃で1～3時間焼成する。得られた銅担持ゼオライトは、そのまま、  
5 或いは必要により粉碎して、次の工程で用いる。

次に、得られた焼成粉体を、シリカゾルなどのバインダーを含有する水溶液中に投入し、ボールミルなどを用いて湿式粉碎し、スラリー化する。バインダーの添加量は焼成粉体である触媒成分を担体に付着させることができれば特に制限されることはないが、通常、固形分として、ゼ  
10 オライト100質量部に対し、10～40質量部の範囲が好ましい。10質量部未満では、担持後の触媒成分の剥離が問題となり、逆に40質量部を越えると、被覆層中での銅及びゼオライトの割合が減少するため、十分なNO<sub>x</sub>浄化性能が得られない恐れがあり、好ましくない。

さらに、ハニカム担体に上記スラリーを浸漬などの公知の方法で塗布  
15 する。塗布後、例えば100～150℃で10分～1時間乾燥し、さらに必要により、例えば、空気中において400～800℃で1～3時間焼成する。

また、その他の触媒成分は、予め銅を含有する水溶液中に投入し、銅と同時にその他の触媒成分を担持する方法を挙げることができる。その  
20 他の触媒成分としては分散担持される観点から可溶性の塩が好ましい。可溶性の塩としては、例えば、リンとしてはオルトリン酸、リン酸二水素アンモニウムなど、セリウムとしては酢酸セリウム、硝酸セリウム、硫酸セリウムなど、ホウ素としてはホウ酸アンモニウム、ホウ酸マグネシウム、ホウ酸セリウム、ホウ酸などを挙げることができる。

25 このようにして得られた触媒は、排ガスの浄化に効果を示すが、酸素を多く含む排ガスの浄化に有効である。ここで、酸素を多く含むとは、

排ガス中に含まれる一酸化炭素、炭化水素などの可燃性物質を完全に酸化して水と二酸化炭素に転化するのに必要な酸素量よりも過剰の酸素が含まれる状態を意味する。特にディーゼルエンジンからの窒素酸化物を含む排ガスの浄化に効果的である。特に、A/Fで表して、20以上において浄化性能を発揮できる。触媒の取り付け位置は、排気パイプの床下位置が望ましい。排ガス中に炭化水素などの還元剤が少ない場合にはNO<sub>x</sub>が十分に還元されないので、炭化水素源を添加する必要があるが、ディーゼルエンジンの燃料である軽油を排ガス中に添加することが好ましい。軽油を触媒の上流側で排ガス中に添加する方法は、排ガス中に滴下する方法、排ガス中に噴霧する方法など公知の方法を採用することができる。その際、NO<sub>x</sub>を十分に還元するとともに、添加した軽油が未処理の有害成分として排出されないように、排ガス中の炭化水素と窒素酸化物の体積比（炭化水素C<sub>1</sub>換算／窒素酸化物）を、通常、0.5～30、好ましくは1～20の範囲とすることが望ましい。

### 実施例

以下、本発明を実施例により具体的に説明する。また、本発明は、実施例により限定されるものではない。

#### （排ガス浄化性能の試験方法）

内燃機関として渦流室式ディーゼルエンジン（4気筒、3100cc）を用い、内燃機関の燃料として硫黄含有量が0.05質量%の軽油を用いる。

初期活性の評価については、最初に排ガス浄化触媒を、上記ディーゼルエンジンに接続された排ガス管内に取り付け、エンジン回転数を2200rpmに合わせ、トルクを設定して排ガス浄化用触媒の上流側端部の温度（以下、「触媒入口温度」と称する）500℃となるように1時

間、排ガスを流通させた。このときの触媒のガス空間速度は、 $61,000\text{ h}^{-1}$ であった。

触媒入口温度が $500^{\circ}\text{C}$ で十分安定した後、排ガス中の $\text{NO}_x$ 、炭化水素、一酸化炭素、 $\text{SO}_2$ の濃度(モル)を連続式ガス分析計で測定し

5 た。すなわち、 $\text{NO}_x$ は化学発光分析計(CLD)で、炭化水素は水素炎イオン化学分析計(FID)で、一酸化炭素は非分散形赤外線分析計(NDIR)で、 $\text{SO}_2$ は炎光光度法(FPD)分析計でそれぞれ測定した。その結果、軽油が添加される前の排ガスの組成は、 $\text{NO}_x$   $320\text{ ppm}$ 、炭化水素  $60\text{ ppm}$ 、一酸化炭素  $180\text{ ppm}$ 、 $\text{SO}_2$   $15\text{ ppm}$ であった。排ガス測定後に、 $\text{NO}_x$ の還元剤となる軽油  $8.5\text{ mL/min}$ を、排ガス浄化用触媒より上流側の位置で排ガス管に注入した。

このようにして得られた各成分の、軽油が添加される前の含有量と、軽油を添加した後、各成分が触媒と接触した後の含有量とを元にして、 $\text{NO}_x$ の浄化率(転化率)を求めた。

15 さらに、触媒入口温度 $450^{\circ}\text{C}$ 、 $400^{\circ}\text{C}$ 、 $350^{\circ}\text{C}$ においても、同様に $\text{NO}_x$ の含有量を測定し、浄化率(転化率)を求めた。表1に、各温度における軽油が添加される前の排ガス組成および軽油の添加量を示す。表3に、各温度における $\text{NO}_x$ 浄化率を示す。初期活性、耐久後の活性評価については、初期活性の評価後、エンジン回転数を $2600\text{ rpm}$ に合わせトルクを設定し、触媒入口温度が $620^{\circ}\text{C}$ 条件下で15時間、排ガスを流通させた後、さらに初期活性と同様に評価を行った。表4に耐久後の各温度における $\text{NO}_x$ 浄化率を示す。

#### 実施例 1

25 BET表面積が $350\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が30、平均結晶子径が $0.4\text{ }\mu\text{m}$ のZSM-5  $118.8\text{ g}$ と、BET表面



積が  $680 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  モル比が 2.5 の  $\beta$  型ゼオライト 45.3 g とを、硝酸銅 33.8 g を含有する水溶液中に投入し、十分混合した後、 $120^\circ\text{C}$  で一晚乾燥し、さらに  $500^\circ\text{C}$  で 1 時間焼成し、触媒成分を分散担持した銅／ゼオライト粉末を得た。

- 5      次に、得られた粉体を、シリカゾル（日産化学（株）製スノーテックス N20 質量％）196.4 g を含有する水溶液中に投入し、十分混合した後、ボールミルを用いて湿式粉碎を 14 時間行った。

得られたスラリーに、コージェライト製オープンフロータイプのハニカム担体を浸漬した。上記ハニカム担体は、直径 53 mm × 長さ 126 mm の円筒状であり、横断面 1 平方インチ当たり約 400 個のガス流通セルを有していた。

続いて、スラリーに浸漬したハニカム担体について余分なスラリーを除去した後、ブローによる横置き乾燥を行い、次いで  $500^\circ\text{C}$  で 1 時間焼成した。これにより、排ガス浄化用触媒を得た。

- 15      得られた触媒には、ZSM-5 と  $\beta$  型ゼオライトとの比率は、酸化銅 1 質量部に対し、ZSM-5 が 10 質量部、 $\beta$  型ゼオライトが 3.6 質量部であった。ゼオライトトータルでは、担体 1 リットルに対し、95 g であった。担持量を表 2 に示す。

得られた触媒について、上記の試験方法で排ガス浄化性能をエンジン  
20      評価した。すなわち、触媒入口温度  $500^\circ\text{C}$ 、 $450^\circ\text{C}$ 、 $400^\circ\text{C}$  および  $350^\circ\text{C}$  において、 $\text{NO}_x$  の浄化率を測定した。これらの結果を表 3 及び 4 に示す。

## 実施例 2

- 25      ZSM-5（実施例 1 と同じ） 118.8 g、 $\beta$  型ゼオライト（実施例 1 と同じ）45.3 g、硝酸銅 33.8 g とシリカゾル（実施例 1

と同じ) 196.4 gを用いて実施例1と同様にしてスラリーを調製し、2段コートして触媒を調製した。

得られた触媒には、ZSM-5と $\beta$ 型ゼオライトとの比率は、酸化銅1質量部に対し、ZSM-5が10質量部、 $\beta$ 型ゼオライトが3.6質量部であった。ゼオライトトータルでは、担体1リットルに対し、190 gであった。

### 実施例3

ZSM-5 (実施例1と同じ) 114.8 g、 $\beta$ 型ゼオライト (実施例1と同じ) 43.7 g、硝酸銅53.7 gとシリカゾル (実施例1と同じ) 189.6 gを用いて実施例1と同様にしてスラリーを調製し、2段コートして触媒を調製した。

得られた触媒には、ZSM-5と $\beta$ 型ゼオライトとの比率は、酸化銅1質量部に対し、ZSM-5が6.1質量部、 $\beta$ 型ゼオライトが2.2質量部であった。ゼオライトトータルでは、担体1リットルに対し、190 gであった。

### 実施例4

BET表面積が $350 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が70、平均結晶子径 $0.05 \mu\text{m}$ 未満のZSM-5を用いたことを除いては、実施例1と同様にしてスラリーを調製し、コートして触媒を調製した。

得られた触媒には、ZSM-5と $\beta$ 型ゼオライトとの比率は、酸化銅1質量部に対し、ZSM-5が10質量部、 $\beta$ 型ゼオライトが3.6質量部であった。ゼオライトトータルでは、担体1リットルに対し、95 gであった。

## 実施例 5

ZSM-5（実施例 4 と同じ） 118.0 g、 $\beta$  型ゼオライト（実施例 1 と同じ） 45.0 g とを、硝酸銅 33.6 g とリン酸二水素アンモニウム 2.3 g を含有する水溶液中に投入し、十分に混合した後、実施例 1 と同様にして、触媒成分を分散担持した銅／ゼオライト粉末を得た。

得られた粉体を、シリカゾル（実施例 1 と同じ） 195.0 g とリン酸二水素アンモニウム 2.3 g を含有する水溶液に投入し、十分混合した後、ボールミルを用いて湿式粉碎を 14 時間行った。

10 得られた触媒には、ZSM-5 と  $\beta$  型ゼオライトとリンとの比率は、酸化銅 1 質量部に対し、ZSM-5 が 10 質量部、 $\beta$  型ゼオライトが 3.6 質量部、リンが 0.13 質量部であった。ゼオライトトータルでは、担体 1 リットルに対し、95 g であった。

## 15 実施例 6

ZSM-5（実施例 4 と同じ） 118.8 g、 $\beta$  型ゼオライト（実施例 1 と同じ） 45.3 g とを、硝酸銅 33.8 g と硝酸セリウム（III）六水和物 20.0 g を含有する水溶液中に投入し、十分混合した後、実施例 1 と同様にして、触媒成分を分散担持した銅／ゼオライト粉末を得た。

得られた粉体を、シリカゾル（実施例 1 と同じ） 115.2 g を含有する水溶液に投入し、十分混合した後、ボールミルを用いて湿式粉碎を 14 時間行った。

25 得られた触媒には、ZSM-5 と  $\beta$  型ゼオライトとセリウムとの比率は、酸化銅 1 質量部に対し、ZSM-5 が 10 質量部、 $\beta$  型ゼオライトが 3.6 質量部、セリウムが 1.4 質量部であった。ゼオライトトータル

ルでは、担体 1 リットルに対し、95 g であった。

#### 実施例 7

5 ZSM-5 (実施例 4 と同じ) 120.7 g、 $\beta$  型ゼオライト (実施例 1 と同じ) 45.3 g、硝酸銅 33.8 g とホウ酸アンモニウム 4.4 g を用い、実施例 1 と同様にして、触媒成分を分散担持した銅 / (ゼオライト + ホウ素) 粉末を得た。

10 得られた粉体を、シリカゾル (実施例 1 と同じ) 115.2 g を含有する水溶液に投入し、十分混合した後、ボールミルを用いて湿式粉碎を 14 時間行った。

得られた触媒には、ZSM-5 と  $\beta$  型ゼオライトとセリウムとの比率は、酸化銅 1 質量部に対し、ZSM-5 が 10 質量部、 $\beta$  型ゼオライトが 3.6 質量部、ホウ素が 0.13 質量部であった。ゼオライトトータルでは、担体 1 リットルに対し、95 g であった。

15

#### 比較例 1

20  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  モル比が 70 の ZSM5 と酢酸銅水溶液 (アンモニア添加により  $\text{pH} = 11$  とする) に浸漬させた。十分に混合した後、120℃で一晩乾燥し、さらに 500℃で 1 時間焼成し、銅 / ZSM5 粉末を得た。次に、得られた粉末 150 g とシリカゾル (実施例 1 と同じ) 184 g を含有する水溶液中に投入し、十分混合した後に、ボールミルを用いて、湿式粉碎を 14 時間行った。

25 得られたスラリーを実施例 1 と同様に担持して触媒を得た。得られた触媒には、担体 1 リットル当たり、酸化銅 7 g、ZSM5 95 g が含有されていた。

## 比較例 2

ZSM5 の代わりに、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  モル比が 25 のベータ型ゼオライトを用いた以外は、比較例 1 の方法と同様に触媒を調製した。

5 実施例 2 ～ 7 および比較例 1, 2 について、触媒の担持量を表 2 に示す。また、それぞれの触媒について、実施例 1 と同様に、 $\text{NO}_x$  の浄化率を測定し、その結果を表 3 および 4 に示す。

表 1

|      | HC(ppm) | CO(ppm) | NOx(ppm) | O <sub>2</sub> (vol.%) | CO <sub>2</sub> (vol.%) | SO <sub>2</sub> (ppm) | 轻油添加量<br>(mL/min) |
|------|---------|---------|----------|------------------------|-------------------------|-----------------------|-------------------|
| 500℃ | 60      | 180     | 330      | 6.5                    | 10.2                    | 15                    | 8.5               |
| 450℃ | 80      | 130     | 300      | 8.1                    | 9.1                     | -                     | 7.0               |
| 400℃ | 100     | 150     | 280      | 9.6                    | 8.0                     | -                     | 6.5               |
| 350℃ | 120     | 170     | 240      | 11.0                   | 7.0                     | -                     | 5.5               |

表 2

|       | CuO | ZSM5 (MFI型ゼオライト)                                     |  | B E A (ベータ<br>型ゼオライト) | その他             |
|-------|-----|--|--|-----------------------|-----------------|
|       |     | SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =70 | SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =30 |                       |                 |
|       |     | 平均結晶子径   | 平均結晶子径   |                       |                 |
|       |     | 0.05 μm未満  | 0.4 μm   |                       |                 |
| 実施例 1 | 7   |  | 70   | 25                    |                 |
| 実施例 2 | 14  |  | 140  | 25                    |                 |
| 実施例 3 | 23  |  | 140  | 25                    |                 |
| 実施例 4 | 7   | 70   |  | 25                    |                 |
| 実施例 5 | 7   | 70   |  | 25                    | リン0.9 (酸化物として)  |
| 実施例 6 | 7   | 70   |  | 25                    | セリウム5 (酸化物として)  |
| 実施例 7 | 7   | 70   |  | 25                    | ホウ素0.9 (酸化物として) |
| 比較例 1 | 7   | 95   |  |                       |                 |
| 比較例 2 | 7   |  |  | 95                    |                 |

単位: g / リットル触媒

表 3 (初期活性)

|      | N O x 浄化活性 (%) |      |      |      |
|------|----------------|------|------|------|
|      | 500℃           | 450℃ | 400℃ | 350℃ |
| 実施例1 | 38             | 41   | 39   | 26   |
| 実施例2 | 43             | 41   | 42   | 29   |
| 実施例3 | 38             | 42   | 44   | 33   |
| 実施例4 | 49             | 48   | 48   | 26   |
| 実施例5 | 49             | 48   | 48   | 25   |
| 実施例6 | 42             | 49   | 48   | 30   |
| 実施例7 | 44             | 44   | 44   | 23   |
| 比較例1 | 48             | 49   | 44   | 14   |
| 比較例2 | 30             | 43   | 50   | 27   |



表4 (耐久後)

|      | NO <sub>x</sub> 浄化活性 (%) |      |      |      |
|------|--------------------------|------|------|------|
|      | 500℃                     | 450℃ | 400℃ | 350℃ |
| 実施例1 | 39                       | 39   | 39   | 20   |
| 実施例2 | 40                       | 39   | 42   | 23   |
| 実施例3 | 41                       | 40   | 42   | 26   |
| 実施例4 | 44                       | 42   | 40   | 15   |
| 実施例5 | 46                       | 44   | 42   | 15   |
| 実施例6 | 40                       | 42   | 44   | 25   |
| 実施例7 | 46                       | 44   | 40   | 15   |
| 比較例1 | 40                       | 40   | 30   | 7    |
| 比較例2 | 33                       | 37   | 39   | 14   |

表3, 4において、実施例1～7によれば、比較例1のCu-ZSM5触媒に比べ、特に耐久後における低温側のNO<sub>x</sub>浄化率が向上していることがわかる。さらに、実施例1～7によれば、比較例2のCu-ベータ触媒と比べ、初期活性および耐久後ともに、高温側のNO<sub>x</sub>浄化率が向上している。

また、実施例1と4を比較すると、実施例4の触媒は実施例1に比べて、初期活性および耐久後ともに、NO<sub>x</sub>浄化率が向上している。用いられたZSM5の平均粒子径が0.4 μmから0.05 μm未満へと、小さくなったため触媒のガス拡散性が向上し、NO<sub>x</sub>浄化性能が向上したものと考えられる。

さらに、実施例5～7によれば、実施例4に比べ、その他の成分を加えることにより、実施例6においては、低温側(350℃、400℃)

の、また実施例 5 と 7 においては高温側（450℃、500℃）の、耐久後のNO<sub>x</sub>浄化率が向上している。

#### 産業上の利用可能性

- 5 本発明の触媒は、排気ガス、特に内燃機関からの排ガスを浄化する触媒として活用できる。

## 請求の範囲

1. 銅と、ZSM-5と、 $\beta$ 型ゼオライトとを含む触媒成分を有することを特徴とする排ガス浄化用触媒。
- 5 2. 前記ZSM-5と $\beta$ 型ゼオライトの質量比率が、1 : 0.1 ~ 1 : 5であることを特徴とする請求項1に記載の触媒。
3. 前記ZSM-5の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が20 ~ 100 / 1、かつ、電子顕微鏡で観察した平均結晶子径が0.5  $\mu\text{m}$ 以下であり、 $\beta$ 型ゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が10 ~ 50 / 1の範囲で  
10 あることを特徴とする請求項1または2に記載の触媒。
4. 前記銅が、前記ZSM-5および $\beta$ 型ゼオライトの双方に担持されてなることを特徴とする請求項1 ~ 3のいずれか1項に記載の触媒。
5. 前記ゼオライトが70 ~ 300 g、前記銅が酸化物の状態で3 ~ 30 gの割合で耐火性三次元構造体（1リットル当り）に担持されて  
15 なることを特徴とする請求項1 ~ 4のいずれか1項に記載の触媒。
6. 前記触媒成分に対し、さらにリン、セリウム及びホウ素よりなる群から選ばれた少なくとも1種が添加されてなることを特徴とする請求項1 ~ 5のいずれか1項に記載の触媒。
7. ディーゼルエンジンからの排ガスを請求項1 ~ 6のいずれか1  
20 項に記載の触媒を用いて処理することを特徴とする排ガス浄化方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14650

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> B01J29/80, 29/82, B01D53/94

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> B01J21/00-38/74, B01D53/86, 53/94

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1922-1996 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2004 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2004 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2004 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS, ONLINE

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X<br>Y    | JP 07-008754 A (Tosoh Corp.),<br>13 January, 1995 (13.01.95),<br>Par. Nos. [0007], [0012], [0014], [0020], [0027],<br>[0029], [0031], [0033], [0042] to [0043]<br>(Family: none) | 1-2, 4-7<br>3, 6      |
| Y         | JP 08-173761 A (Tosoh Corp.),<br>09 July, 1996 (09.07.96),<br>Par. Nos. [0011], [0014], [0017]<br>(Family: none)   | 3                     |
| Y         | JP 07-144134 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.,<br>et al.),<br>06 June, 1995 (06.06.95),<br>Par. No. [0011]<br>(Family: none)  | 6                     |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
03 February, 2004 (03.02.04)Date of mailing of the international search report  
17 February, 2004 (17.02.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14650

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X<br>Y    | JP 11-300211 A (Nissan Motor Co., Ltd.),<br>02 November, 1999 (02.11.99),<br>Claims 1, 5; Par. Nos. [0001], [0037] to [0039],<br>[0057] to [0060], [0079]<br>(Family: none) | 1-2, 4-7<br>3, 6      |
| X<br>Y    | US 2002/0086793 A1 (William J. LABARGE et al.),<br>04 July, 2002 (04.07.02),<br>Par. Nos. [0014] to [0015], [0018] to [0020],<br>[0033]<br>(Family: none)                   | 1-2, 4-5, 7<br>3, 6   |
| A         | JP 02-139040 A (Toyota Motor Corp.),<br>29 May, 1990 (29.05.90),<br>(Family: none)  | 1-7                   |

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B01J29/80, 29/82, B01D53/94

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B01J21/00~38/74, B01D53/86, 53/94

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示   | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| X<br>Y          | JP 07-008754 A (東ソー株式会社) 1995. 01. 13<br>[0007], [0012], [0014], [0020], [0027], [0029], [0031], [0033],<br>[0042]-[0043] (ファミリーなし) | 1-2, 4-7<br>3, 6 |
| Y               | JP 08-173761 A (東ソー株式会社) 1996. 07. 09<br>[0011], [0014], [0017] (ファミリーなし)   | 3                |
| Y               | JP 07-144134 A (出光興産株式会社 外1名) 1995. 06. 06<br>[0011] (ファミリーなし)  | 6                |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03. 02. 2004

国際調査報告の発送日

17. 2. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
 横山 敏志



4 G 3343

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |  |                     |
|-----------------------|--|---------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリ*        | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示  | 関連する<br>請求の範囲の番号    |
| X<br>Y                | JP 11-300211 A (日産自動車株式会社) 1999. 11. 02<br>[請求項1], [請求項5], [0001], [0037]-[0039], [0057]-[0060],<br>[0079] (ファミリーなし) | 1-2, 4-7<br>3, 6    |
| X<br>Y                | US 2002/0086793 A1 (William J. LABARGE 外3名) 2002. 07. 04<br>[0014]-[0015], [0018]-[0020], [0033] (ファミリーなし)           | 1-2, 4-5, 7<br>3, 6 |
| A                     | JP 02-139040 A (トヨタ自動車株式会社) 1990. 05. 29<br>(ファミリーなし)  | 1-7                 |